

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL - FACULTÉ DES SCIENCES

Laboratoire de Chimie organique : Professeur Dr H. Rivier.

CONTRIBUTION

A L'ÉTUDE DES DÉRIVÉS DU

DIAMINODIPHÉNYLMÉTHANE

THÈSE

présentée

à la *Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel*

pour l'obtention

du **Grade de Docteur**

PAR

Albert FARINE

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

CHIMISTE DIPLÔMÉ

ANCIEN ASSISTANT DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL



LE MANS

IMPRIMERIE CH. MONNOYER

PLACE DES JACOBINS

—
1927

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL - FACULTÉ DES SCIENCES

Laboratoire de Chimie organique : Professeur Dr H. Rivier.

CONTRIBUTION

A L'ÉTUDE DES DÉRIVÉS DU

DIAMINODIPHÉNYLMÉTHANE

THÈSE

présentée

à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel

pour l'obtention

du Grade de Docteur

PAR

Albert FARINE

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

CHIMISTE DIPLÔMÉ

ANCIEN ASSISTANT DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL



LE MANS

IMPRIMERIE CH. MONNOYER

PLACE DES JACOBINS

—
1927

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

Faculté des Sciences

La Faculté de Sciences de l'Université de Neuchâtel,
sur le rapport de MM. les Professeurs H. RIVIER et
M. DE MONTMOLLIN, autorise l'impression de la présente
thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui
y sont contenues.

Neuchâtel, novembre 1926.



Le Doyen,

D^r FUHRMANN.

A MON PÈRE ET A MA MÈRE

JE DÉDIE CETTE THÈSE

EN SIGNE DE RECONNAISSANCE

A. F.

INTRODUCTION

Ces recherches ont été effectuées au laboratoire de chimie de l'Université de Neuchâtel, sous la direction de M. le Professeur RIVIER.

Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance sincère pour l'intérêt bienveillant qu'il m'a témoigné et les bons conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer pendant l'exécution de ce travail.

Mes remerciements vont également à M. le Professeur BILLETER, pour sa bienveillance pendant les années 1924 à 1925 pendant lesquelles j'ai eu le privilège d'être assistant au laboratoire de chimie de l'Université.

A. FARINE.

CONTRIBUTION

A L'ÉTUDE DES DÉRIVÉS

DU DIAMINODIPHÉNYLMÉTHANE

A. Nouvelle méthode de préparation de la 44' diaminobenzophénone.

Ce corps a déjà été décrit par plusieurs auteurs. Staedel (B. 11. 1747, A. 213, 344) la prépare en oxydant le dinitrodiphénylméthane et réduisant la cétone obtenue. WICHELHAUS (B. 19, 110 et 22, 998) l'obtient en chauffant la rosaniline avec de l'acide chlorhydrique. Le rendement est de 30 %. GEORGEWICS (B. 38, 885) traite la parafuchsine par l'eau oxygénée en présence d'un alcali. BILZ (A. 296. 226) réduit la paradinitrobenzophénone. Fierz (H. C. A, 1918, 220) publie une synthèse partant de l'acétanilide et du chlorure d'aluminium qui sont condensés avec le tétrachlorure de carbone. Le produit de condensation est décomposé par l'eau et le dérivé diacétylé de la cétone est saponifié par l'acide sulfurique. Le Badische Anilin und Sodafabrik (D. R. P. 289108) part du diaminodiphénylméthane et le chauffe avec des polysulfures alcalins.

Propriétés. — Elle cristallise en aiguilles ou tables. Elle est difficilement soluble dans les solvants ordinaires, le mieux dans l'alcool. Wichelhaus prétend qu'elle se colore

en rouge à l'air ; cela est erroné, la couleur qu'il a observée provenait de la parafuchsine dont il était parti. La purification de la cétone s'effectue en la dissolvant dans un acide dilué, de préférence l'acide chlorhydrique, en précipitant par l'ammoniaque et cristallisant dans l'alcool à 98-99 %.

On trouve dans la littérature plusieurs indications quant au point de fusion. Elles varient entre 237° et 244°. Son dérivé diacétylé fond vers 235°.

Toutes ces synthèses, sauf celle de Fierz et de la B. A. S. F., partent de matières premières compliquées et chères, et n'ont pas de chance d'être appliquées dans l'industrie. Le seul procédé intéressant au point de vue pratique est celui de Fierz, quoique le rendement ne soit pas très bon, au maximum 60 % quand la réaction marche bien. Il est en moyenne de 40 %.

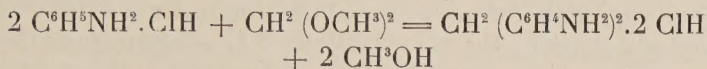
Cela nous engagea à élaborer une nouvelle méthode de préparation de cette cétone susceptible d'une application industrielle, méthode qui fait l'objet de la première partie de ce travail. Notre première idée fut d'oxyder le diparadiaminodiphénylméthane. Or on doit penser que les groupes NH^2 seront attaqués lors de l'oxydation ; on obtient en effet de très petites quantités de cétone à côté de produits goudronneux. Le diaminodiphénylméthane fut remplacé par son dérivé diacétylé qui fut oxydé avec un excellent rendement. La préparation de la cétone comporte les opérations suivantes :

- a) Préparation du 44' diaminodiphénylméthane, puis acétylation ;
- b) Oxydation du diacétyldiaminodiphénylméthane ;
- c) Saponification (désacétylation) du dérivé diacétylé de la cétone.

Préparation du Diaminodiphénylméthane. — Pour nous procurer ce corps nous avons renoncé à opérer selon l'ancienne méthode qui consiste à condenser l'aniline avec

l'aldéhyde formique et l'avons remplacée par la suivante dont voici le principe :

On condense le chlorhydrate d'aniline (1 mol.) avec le méthylal (1/2 mol.). On précipite ensuite la base sous forme de son monochlorhydrate dont on isole la base par la soude. On obtient peu de « résines » ce qui n'est pas le cas pour l'ancienne méthode. La réaction est la suivante :



Dans les premières préparations nous avons opéré comme suit : 1 mol. de chlorhydrate d'aniline fut dissoute dans 300 centimètres cubes d'eau et additionnée de 1/2 mol. de méthylal, puis le mélange fut chauffé une heure à 60° et 2-3 heures à l'ébullition au réfrigérant ascendant. L'alcool méthylique formé fut distillé et le diaminodiphénylméthane précipité sous forme de son monochlorhydrate par 1/2 mol. de soude. Ce sel fut dissous dans l'acide chlorhydrique et la base précipitée par une solution chaude de soude. Le rendement était en moyenne de 60 %.

Le rendement fut amélioré d'abord par l'acétylation des « résines », et en modifiant les conditions de l'opération. Seule l'acétylation des résines augmente le rendement de 15 à 20 %. Elle se fait au moyen de l'anhydride acétique en faisant bouillir pendant plusieurs heures. Voici quelques chiffres qui illustrent cette méthode. Dans une opération les quantités suivantes de réactifs furent employées :

Chlorhydrate d'aniline..	1 mol.-gramme	soit 129 gr. 5
Méthylal	1/2 —	— 38 gr.

Obtenu : 98 gr. de monochlorhydrate (théorie : 117,7) et 42 gr. de « résines » qui furent acétylées directement au moyen de l'anhydride acétique.

Récupéré : 18 gr. de diacétyldiaminodiphénylméthane donnant théoriquement 13 gr. de base libre. Le rendement en diaminodiphénylméthane calculé sans tenir compte de la récupération des résines était de 65,5 % et en tenant

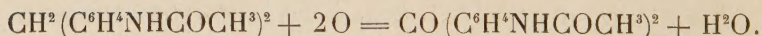
compte de cette récupération 78,7 % ce qui fait une différence de 13 %.

En général le rendement est de 72%. Si on supprime l'acétylation il n'est que de 60%. Ces chiffres n'étant pas satisfaisants, il y avait lieu de se demander si la température élevée qui se produit quand on fait bouillir la solution pendant 2-3 heures, n'a pas un effet nuisible. Pour élucider cette question l'opération se fit comme suit : le chlorhydrate d'aniline (1 mol.) fut dissous dans 300 centimètres cubes d'eau et additionné de 1/2 mol. de méthylal. Le tout fut maintenu une heure à 60°, puis la température progressivement augmentée jusqu'à 90° dans l'espace de 3 heures. La solution est faiblement colorée en jaune. L'ébullition fut maintenue pendant une heure et la base isolée sous forme de son monochlorhydrate comme précédemment. La base fut cristallisée dans l'alcool à 50 %. Le rendement selon cette méthode n'est pas inférieur à 80 %.

Acétylation. — Le diaminodiphénylméthane est traité par son poids d'anhydride acétique à l'ébullition pendant 3-4 heures. Le dérivé diacétylé est précipité par l'eau froide et cristallisé dans l'alcool à 96°-98°. Point de fusion : 227-228°. Rendement moyen : 86-90 % de la théorie.

Oxydation du diacétyldiaminodiphénylméthane.

L'oxydation s'effectue selon l'équation :



Oxydation au moyen de l'acide chromique et l'acide sulfurique. — Cette méthode donne de mauvais résultats et fut abandonnée. L'oxydation est lente à froid et à chaud la substance charbonne. Ordinairement le rendement fut de 25-30 % en dérivé cétonique.

Oxydation au moyen de l'acide chromique (Cr O₃) et de l'acide acétique glacial. — Après plusieurs essais nous nous

sommes finalement arrêtés à la méthode suivante: le dérivé diacétylé est dissous dans l'acide acétique en excès. A cette solution froide on ajoute une solution également froide d'acide chromique dans l'acide acétique, dans l'espace d'un quart d'heure (employer la quantité d'acide chromique plus 10 %).

Chauffer ensuite lentement jusqu'à 100° au réfrigérant ascendant et maintenir une heure à cette température, puis une demi heure à l'ébullition et précipiter par l'eau additionnée d'un peu de carbonate de soude, sécher et cristalliser dans l'alcool. Le corps obtenu fond à 235°. Le rendement peut aller jusqu'à 80 %, ce qui fait un rendement subséquent en cétone de 66 %.

Ces chiffres ont été obtenus en partant de 1/10^e de mol.-gramme de diacétyldiaminodiphénylméthane, soit 28 gr. 2. Il est certain qu'en oxydant de plus grandes quantités le rendement serait meilleur. Cette méthode fut toujours employée dans la suite de nos recherches et nous a donné satisfaction. L'acide chromique était un produit Merck dont il fut fait une solution à environ 30 %.

Saponification du dérivé diacétylé de la cétone.

Elle se fait au moyen de l'acide sulfurique suivant l'équation :



On se sert d'acide sulfurique concentré additionné de son poids d'eau à une température de 105° à 110°.

Au début de ces recherches nous avons suivi la méthode de saponification indiquée par Fierz, c'est-à-dire à une température de 110° à 115°. Or le rendement en cétone n'était pas bon par suite du charbonnement de la substance et nous avons modifié la manière d'opérer. L'acide sulfurique fut tout d'abord remplacé par l'acide chlorhydrique concentré ; la saponification se fait moins facilement et il faut opérer à une température plus élevée en

tubes scellés. Dans un essai la température fut maintenue à 150° pendant 3 heures et seulement 50 % de la substance furent saponifiés. Après plusieurs essais nous avons trouvé que la saponification se fait normalement et avec un rendement excellent par l'acide sulfurique entre 105° et 110°. La solution est faiblement jaunâtre, le rendement calculé à partir du dérivé diacétylé peut aller jusqu'à 74 % de cétone pure.

Détails de la saponification. — Le dérivé diacétylé est traité par l'acide sulfurique concentré additionné de son poids d'eau et chauffé lentement jusqu'à 105°-110°. Maintenir cette température jusqu'à l'obtention d'une solution claire. Il ne faut en tout cas pas dépasser 110°, sinon il y a une perte appréciable par suite du charbonnement. La solution sulfurique est diluée par trois fois son volume d'eau et la cétone précipitée par l'ammoniaque et cristallisée dans l'alcool. On l'obtient en belles aiguilles. Point de fusion : 236°-237°. Le rendement en cétone est au minimum de 66 % calculé à partir du diaminodiphénylméthane.

Tel qu'il est, le procédé paraît très intéressant et nous ne doutons pas qu'on arrive à le rendre industriel. L'oxydation exige de fortes quantités d'acide acétique. On pourra en récupérer une grande partie par la distillation dans le vide. Pour cette opération on prendra la solution provenant directement de l'oxydation. Pour l'application technique il y aurait lieu de procéder comme suit :

a) Purifier le monochlorhydrate du 44' diaminodiphénylméthane et partir du diaminodiphénylméthane pur.

b) Acétyler la base et l'oxyder sans séparer les divers produits de la réaction, ce qui éviterait les pertes par suite de cristallisations. La saponification pourrait se faire directement après l'oxydation.

Des essais faits dans ces conditions ont démontré la justesse de cette supposition. Les rendements suivants ont été obtenus :

1° *Le diaminodiphénylméthane pur fut acétylé et oxydé sans isoler au préalable le dérivé diacétylé. Le rendement en diacétyldiaminobenzophénone fut de 90 % ; la saponification du dérivé diacétylé donna un rendement en cétone de 70 %.*

2° *Le diacétyldiaminodiphénylméthane pur fut oxydé et saponifié comme d'ordinaire; rendement en cétone: 80 %.*

Jusqu'à ces dernières années on n'a pas tiré parti de cette cétone parce qu'on n'avait pas de méthode pratique pour la préparer. Seul le procédé de Fierz offrait certains avantages. Cependant la méthode décrite dans ce travail permet d'obtenir des résultats bien meilleurs et plus facilement. De plus le procédé peut servir à des opérations en grand.

Identification de la cétone obtenue.

I. *Préparation de la phénylhydrazone.*— Deux parties en poids de diaminobenzophénone sont chauffées avec une partie de phénylhydrazine pure 1/2 heure à 3/4 d'heure au bain-marie. Il y a élimination d'eau et condensation avec formation de l'hydrazone, qu'on cristallise dans l'alcool à plusieurs reprises. On obtient de petites aiguilles fondant vers 240°-241°.



F : 240-241°

ANALYSES.

I. 44' Diaminobenzophénone.

0,1514 gr. substance ont donné 18,59 cm³ N² (22°1, 729, 3 mm.)

0,2005 gr. — — — 24,30 cm³ N² (20°5, 730 mm.)

Calculé pour C¹³H¹²N²O..... N: 13,20 %.

Trouvé N: 13,26 ; 13,21 %.

II. Diacétyldiaminobenzophénone.

0,1052 gr. substance ont donné 9,21 cm³ N² (20,1°, 729,4 mm.)
 0,1243 gr. — — — 10,80 cm³ N² (19,5°, 729,2 mm.)

Calculé pour C¹⁷H⁴⁶N²O³..... N: 9,49 %.

Trouvé..... N: 9,55 ; 9,52 %.

B. Nouvelle méthode de préparation du tétraméthyldiaminodiphénylméthane.

La méthode ordinaire de préparation de ce corps consiste à condenser le chlorhydrate de diméthylaniline avec l'aldéhyde formique. Il était intéressant d'appliquer la méthode au méthylal à sa préparation et de comparer les résultats.

En opérant dans les mêmes conditions que pour le diaminodiphénylméthane on obtient des rendements presque théoriques et avec une grande facilité. La formation de résines est pour ainsi dire nulle. Une des conditions essentielles pour obtenir un produit très propre consiste à partir d'un chlorhydrate aussi pur que possible. De cette manière on obtient un produit fondant nettement vers 90-91° après la première cristallisation dans l'alcool. Le rendement est en général de 93 % au minimum.

OPÉRATION.

La diméthylaniline pure (1 mol.) et fraîchement distillée est dissoute dans l'acide chlorhydrique dilué et additionnée de 1/2 mol. de méthylal pur, de préférence fraîchement distillé. Chauffer jusqu'à 100° dans l'espace d'une heure, puis à l'ébullition pendant 1 à 2 h. (jusqu'à disparition de l'odeur de méthylal). Distiller et traiter comme pour le diaminodiphénylméthane.

Remarque. — Si lors de l'adjonction de carbonate de sodium on perçoit l'odeur de la diméthylaniline, on peut

l'entraîner à la vapeur d'eau. De cette façon on n'a pas de perte de produit initial qui peut servir pour une opération subséquente.

Rendements. — Essai I : 80 % : La base non entrée en réaction ne fut pas récupérée.

Essai II : 93 %; récupéré 5 % de base.

Essai III : 92 %.

Essai IV : 90 %. Dans cette dernière opération nous avons chauffé une heure de plus que dans les autres, supposant que toute la diméthylaniline serait transformée. Au contraire, il se forme un produit moins pur.

C. Dérivés bromés du 44' diaminodiphénylméthane.

1. Bromuration du diaminodiphénylméthane.

La base est mise en suspension dans le tétrachlorure de carbone et le brome en solution également dans le tétrachlorure de carbone est ajouté lentement à froid. (Brome nécessaire pour obtenir un dérivé dibromé : 4 atomes de brome par molécule-gr. soit 320 gr. de brome). Agiter jusqu'à ce que le brome soit complètement absorbé, puis filtrer la poudre brune obtenue. La base non transformée est éliminée par l'alcool dilué, puis on cristallise le résidu dans le benzène. On obtient de fines aiguilles fondant à 118°-119°.

La quantité d'alcool à employer pour 1/100^e de mol.-gramme de base est de 10 cm³. Le corps qu'on obtient de cette façon est très peu soluble dans les acides moyennement concentrés, et pas du tout dans les acides dilués.

ANALYSES.

0.1012 gr. substance ont donné 7,16 cm³ N² (22°, 727,5 mm.)

0.1141 gr. — — — 8,4 cm³ N² (21°2, 728,3 mm.)

Calculé pour C¹³H¹²N²Br²..... N : 7,87 %.

Trouvé..... N : 8,05 ; 7,98 %.

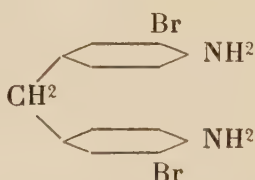
0,1540 grammes substance ont donné 0,1608 gr. Ag Br.
0,1812 — — — — — 0,1905 gr. Ag Br.

Calculé : pour $C^{13}H^{12}N^2Br^2$ Br : 44,93 %.

Trouvé..... Br : 44,44; 44,74 %.

Ce dérivé bromé est diazotable. Le diazoïque obtenu copule avec le bétanaphtol en solution alcaline et donne un colorant rouge vif, ce qui prouve que ce dérivé bromé est une amine primaire.

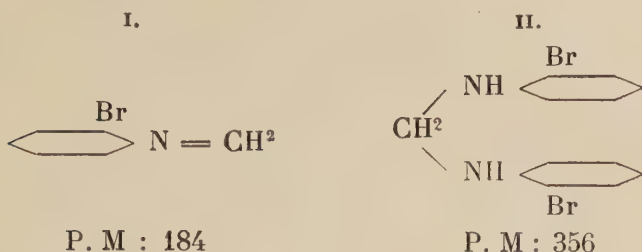
Constitution. — Comme le groupe NH^2 oriente en ortho et para, et étant donné que dans le 44' diaminodiphénylméthane la position para est occupée, il y avait lieu de supposer que le brome se fixerait en position ortho par rapport à NH^2 . C'est ce que nous avons constaté. Le dérivé bromé a la constitution suivante :



Pour le prouver nous avons condensé le *chlorhydrate d'orthobromaniline* avec l'aldéhyde formique et le méthylal à chaud et obtenu un corps fondant vers 118°-119° et identique au dérivé ci-dessus. Il est diazotable en solution chlorhydrique et le diazoïque copule avec le bétanaphtol en donnant un colorant rouge.

En condensant l'*orthobromaniline* avec l'aldéhyde formique en présence d'alcool, on obtient un corps peu soluble dans les solvants ordinaires, très soluble dans la pyridine dans laquelle il fut cristallisé. Il fond vers 230°, n'est pas diazotable, soluble dans l'acide chlorhydrique moyennement concentré et chaud.

On peut concevoir deux constitutions pour ce produit de condensation :



La formule II paraît la plus plausible.

Pour décider laquelle des deux devait lui être attribuée, il fallait déterminer le poids moléculaire qui est très différent. Ce dérivé étant difficilement soluble dans le benzène, le poids moléculaire a été déterminé au moyen de camphre comme dissolvant d'après la méthode de RAST (B. 55. 1051) (1922). En voici le principe :

Le camphre présente une grande dépression du point de fusion lorsqu'il contient une petite quantité d'un corps étranger. Par exemple 1 mol-gr. d'un corps dissoute dans 1 kgr. de camphre abaisse le point de fusion $E=40^\circ$ (comparativement pour le benzène E serait $5,0$). On fond quelques mgr de substance dans 10-20 fois la quantité de camphre puis on détermine le point de fusion du mélange dans un appareil à point de fusion courant et avec un thermomètre ordinaire sans faire de correction. Il faut partir de camphre pur dont on détermine soigneusement le point de fusion.

Camphre utilisé F : $176,4^\circ$.

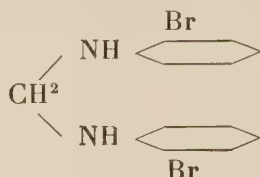
0,088 gr. substance dans 0,102 gr. camphre. F. du mélange : $167,1^\circ$; Δ 9,3.

0,088 gr. substance dans 0,102 gr. camphre. F. du mélange : $167,4^\circ$; Δ 9,0.

Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{12}\text{N}^2\text{Br}^2$ N : 356.

Trouvé N : 374; 382.

Nous pouvons donc admettre la formule :



Dérivé tétrabromé. — Le diaminodiphénylméthane est traité par 8 atomes de brome dans les mêmes conditions que pour préparer le dérivé dibromé ; on obtient une poudre cristalline fondant vers 220° et qui après cristallisation dans le benzène fond à 248° avec décomposition.

Ce dérivé est diazotable en solution sulfurique : le diazoïque copule avec le bétanaphtol en donnant un colorant rouge brique.

ANALYSES

0,1124 gr. substance ont donné 5,72 cm³ N² (20°, 731 mm.)
 0,1035 gr. — — — 5,10 cm³ N² (21°8, 730,6 mm.)

Calculé pour C¹³H¹⁰N²Br⁴ (514). N : 5,45 %

Trouvé. N : 5,57 ; 5,41 %.

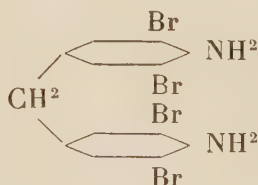
0,1326 gr. substance ont donné 0,1935 gr. Ag Br.

Calculé pour C¹³H¹⁰N²Br⁴. Br : 62,25 %.

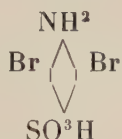
Trouvé. Br : 62,10 %.

Constitution du dérivé tétrabromé.

Par analogie avec le dérivé dibromé on peut supposer que les atomes de brome occuperont les positions ortho par rapport à NH² dans chaque noyau et que nous pouvons lui attribuer la formule de constitution suivante :



La preuve certaine pourrait être donnée en préparant le corps ci-dessus en condensant la dibromo-aniline (2,6) avec l'aldéhyde formique ou le méthylal ; la dibromo-aniline 2,6, pourrait se préparer par bromuration de l'acide sulfanique qui donnerait le dérivé :



Le groupe SO^3H serait éliminé au moyen des éléments de l'eau. Le temps nous a manqué pour effectuer cette synthèse.

2. Bromuration du diacétyldiaminodiphénylméthane.

La bromuration se fait en solution acétique. Nous avons réussi à obtenir seulement un dérivé dibromé dont le point de fusion est $230^\circ\text{--}232^\circ$.

Opération. — Le dérivé diacétylé est dissous dans un excès d'acide acétique glacial et le brome en solution acétique, est ajouté lentement à froid.

On fait bouillir le mélange, précipite le dérivé bromé par l'eau et cristallise dans l'alcool.

ANALYSES

0,1375 gr. substance ont donné 8,0 $\text{cm}^3 \text{N}^2$ ($21^\circ 4,727$, 2 mm.)

0,1209 gr. — — — 7,15 $\text{cm}^3 \text{N}^2$ ($20^\circ 3,729$, 1 mm.)

Calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{16}\text{N}^2\text{O}^2\text{Br}^2$... N : 6,36 %.

Trouvé..... N : 6,28 ; 6,44 %.

0,1532 gr. substance ont donné 0,1296 gr. AgBr.

0,1611 — — — 0,1366 gr. AgBr.

Calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{16}\text{N}^2\text{O}^2\text{Br}^2$ Br : 36,35 %.

Trouvé..... Br : 36,00 ; 36,10 %.

Ce dérivé bromé est facilement oxydé au moyen de l'acide chromique. On obtient un produit fondant à $237^\circ\text{--}239^\circ$. Il est saponifiable et donne un dérivé fondant vers

241°-242. Ces deux dérivés sont identiques à ceux de la 44' diaminobenzophénone. En effet la bromuration directe de la cétone donne lieu à la formation d'un dérivé dibromé fondant vers 243°-244°, qui acétylé, fond vers 237°-238° et doit par conséquent être identique au dérivé bromé que l'on obtient en oxydant le dibromodiacétyldiaminodiphénylméthane par le brome et dont le point de fusion est 237°-239°.

Le point de fusion du mélange est de 237°-238°. La bromuration de la diacétyldiaminobenzophénone donne un corps fondant vers 237°-239° identique au dérivé que l'on obtient en acétylant le produit de la bromuration directe de la 44' diaminobenzophénone. Le point de fusion du mélange est de 236°-238°.

C. Dérivés bromés de la 44' diaminobenzophénone.

1. Bromuration directe.

Elle se fait en solution dans l'acide chlorhydrique dilué. Le brome est dissous dans l'eau et ajouté lentement en maintenant la solution de la cétone vers 40°. Lorsque tout le brome a été ajouté, chauffer un moment à l'ébullition. On obtient un corps parfaitement défini et cristallisant dans un mélange de benzène et d'alcool en aiguilles très fines et fondant à 243°-244°.

Ce dérivé est diazotable. Le diazoïque copule facilement avec le bêta-naphtol en donnant un colorant rouge-vif.

L'acétylation de ce dérivé bromé donne un corps fondant à 237°-238°. Il est identique au dérivé dibromé qu'on obtient en bromant le dérivé diacétylé du diaminodiphénylméthane et en oxydant le produit obtenu :

ANALYSES

0,0975 gr. substance ont donné 6,65 cm³ N² (20°2, 727,9 mm.)

0,1105 gr. — — — 7,55 cm³ N² (18°9, 730,1 mm.)

Calculé pour C¹³H¹⁰N²Br²O. N : 7,57 %.

Trouvé N : 7,49 ; 7,42 %.

0,1546 gr. ont donné 0,1568 gr. Ag Br.

0,1271 — — 0,1301 — Ag Br.

Calculé pour $C^{13}H^{10}N^2Br^2O$ Br : 43,23 %.

Trouvé..... Br : 43,16 ; 43,53 %.

Ce dérivé bromé n'est plus basique ; il ne se dissout pas dans les acides dilués (HCl) mais seulement dans l'acide chlorhydrique concentré.

2. Bromuration de la 44' diacétyldiaminobenzophénone.

La bromuration dans l'acide acétique au moyen du brome donne un corps bien cristallisé et fondant vers 237-238°. Il est identique au dérivé acétylé de la dibromodiaminobenzophénone.

ANALYSES

0,1314 gr. substance ont donné 7,48 cm³ N² (22°, 729 mm.

Calculé pour $C^{17}H^{14}N^2Br^2O^3$ N : 6,15 %.

Trouvé..... N : 6,06 %.

0,1421 gr. substance ont donné 0,1179 gr. Ag Br.

0,1246 — — 0,1027 gr. Ag Br.

Calculé pour $C^{17}H^{14}N^2Br^2O^3$ Br : 35,20 %.

Trouvé..... Br : 35,32 ; 35,07 %.

TABLEAU DE RÉCAPITULATION.

I. 44' diaminodiphénylméthane :

Dérivé dibromé.... F : 118-119°. Diazotable, copule avec le bétanaphthol.

Dérivé tétrabromé.. F : 248° avec décomposition ; également diazotable.

II. Diacétyldiaminodiphénylméthane :

Dérivé dibromé..... F : 230°-232°.

Dérivé dibromé oxydé..... F : 237°-238° (a).

— — saponifié... F : 241°-242° (b).

III. 44' diaminobenzophénone.

Dérivé dibromé.. F : 243°-244° diazotable, copule (b').

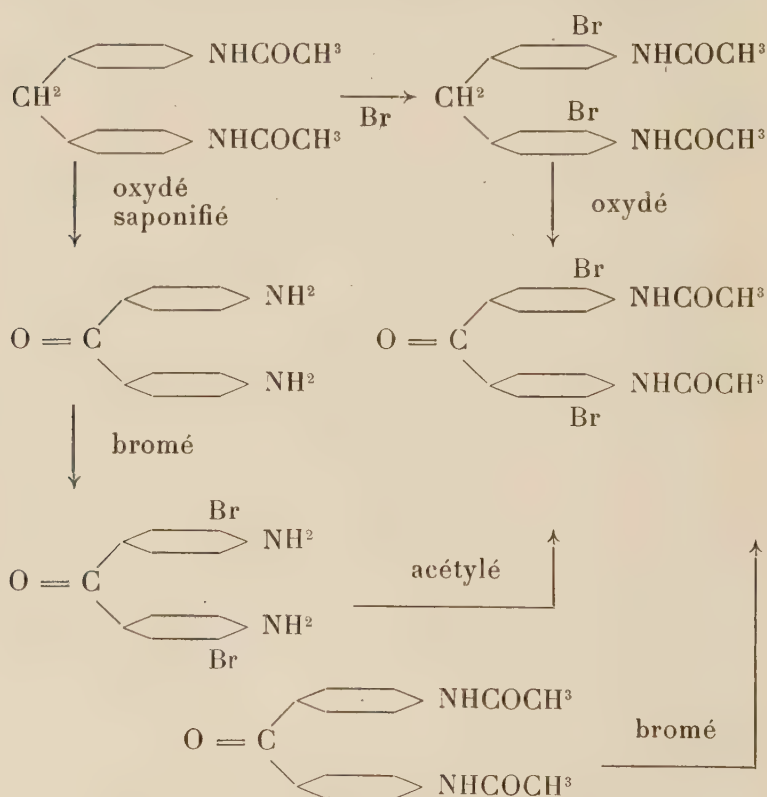
Dérivé dibromé acétylé F : 237°-238° (a').

IV. Diacétyldiaminobenzophénone.

Dibromée F : 237°-239° (c).

N.B.: (a), (a') et (c) sont identiques ; (b) et (b') sont identiques.

De ce tableau on peut établir les schémas suivants qui rendent compte des réactions dans les différents cas :

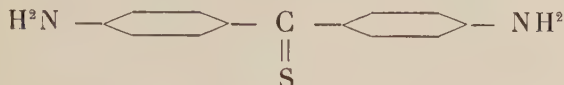


La concordance des points de fusion et les analyses prouvent ces réactions et ces constitutions.

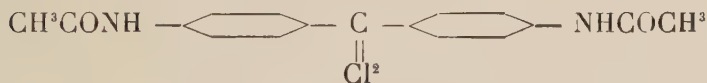
*E. Action de l'Hydrogène sulfuré et des sulfures alcalins
sur le Dichloro-diacétyldiaminodiphénylméthane.*



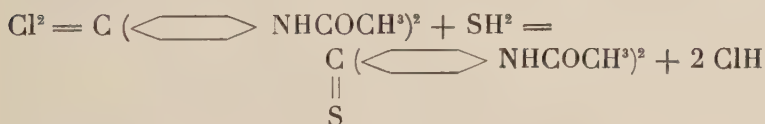
Nous nous proposons tout d'abord de préparer la 44' diaminothiobenzophénone à partir de la cétone, soit le dérivé :



Nous pensions y arriver en faisant agir le pentasulfure de phosphore ou l'hydrogène sulfuré sur la cétone. Or nous avons constaté que ni l'un ni l'autre n'a une action. A la température de fusion de la cétone, soit vers 239°, l'hydrogène sulfuré est également sans action ou peut-être que la thiocétone éventuellement formée est décomposée à cette température élevée. Nous avons alors cherché à préparer cette thiocétone par une voie détournée en décomposant le cétochlorure suivant :

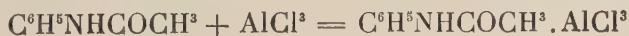


Nous pensions réaliser la décomposition suivante :

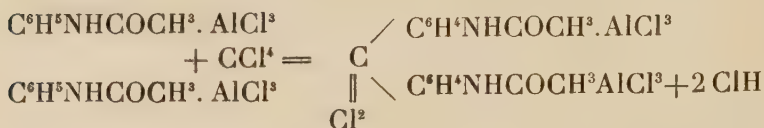


Nous avons été guidés par le fait suivant : dans la première partie de ce travail nous avons mentionné une méthode de préparation de la 44' diaminobenzophénone d'après le procédé Fierz, quise résume par les réactions suivantes :

a) Condensation de l'acétanilide et du chlorure d'aluminium.



b) Condensation avec le tétrachlorure de carbone, ce qui donne lieu à la formation du cétochlorure :



Ce cétochlorure se condense avec des amines secondaires et tertiaires en donnant naissance à des colorants du triphénylméthane. D'ailleurs, Nietzki et Staudinger (B. 42.3982) ont démontré que certains chlorures aromatiques sont fortement colorés, par exemple



c) Le cétochlorure ainsi formé est décomposé par l'eau et l'on obtient la diacétyldiaminobenzophénone.

Il était intéressant d'examiner les réactions qui ont lieu en prenant non pas l'eau, mais les sulfures alcalins et l'hydrogène sulfuré. On pouvait supposer que ces réactifs nous donneraient le dérivé diacétylé de la thiocétone, si la réaction se faisait d'une façon analogue.

1. Action de l'hydrogène sulfuré.

Le cétochlorure fut purifié en le dissolvant dans l'éther et filtrant la solution étherée. Dans cette dernière de l'hydrogène sulfuré sec fut introduit vers 60° jusqu'à saturation, puis la solution fut filtrée et évaporée. Il reste un corps incolore qui est de la diacétyldiparadiaminobenzophénone.

Dès l'introduction de l'hydrogène sulfuré, il y a un changement net de couleur, la solution rouge devient bleue. La coloration n'est cependant pas stable, le chlorure d'aluminium la détruit très probablement. La solution se décolore complètement au bout de quelques heures. Le rendement en dérivé diacétylé est faible, ce qui indique que l'action de l'hydrogène sulfuré est seulement partielle. Le fait que la coloration disparaissait en évaporant la solution

éthérée laissa supposer qu'une évaporation à froid ne la détruirait pas. Or, nous avons constaté qu'il n'en est rien. Donc la chaleur n'est pas la cause principale de la décoloration. Elle est plutôt attribuable au chlorure d'aluminium.

2. Action des sulfures alcalins.

Il fallait s'attendre à ce qu'ils donnent lieu à la même réaction. La coloration bleue est perceptible, mais très fugace. Elle se produit d'ailleurs plus difficilement qu'avec l'hydrogène sulfuré. On pourrait croire que l'eau a une influence néfaste sur la formation de la thiocétone. La solution éthérée du cétochlorure était additionnée d'abord à froid d'une solution alcoolique de sulfure de sodium. L'action est nulle ; le mélange fut alors maintenu à 60° pendant une demi-heure, puis évaporé. Comme dans le cas précédent, il restait comme produit final la diacétyldiparaminobenzophénone. Nous avons supposé que l'action était incomplète à 60° et avons maintenu le mélange à l'ébullition pendant 3 à 4 heures. On obtient le dérivé cétonique en rendement de 5-10 % en moyenne du poids de cétochlorure employé.

Pour savoir si le dérivé cétonique s'était vraiment formé en quantité notable, le produit brut de la sulfuration fut traité par l'acide sulfurique en excès. Le même dérivé fut obtenu en rendement de 15 % calculé sur le poids du cétochlorure.

Il est difficile de faire des essais quantitatifs pour la préparation de ce dérivé à partir du cétochlorure car on n'obtient pas toujours ce dernier dans les mêmes proportions et au même degré de pureté.

En résumé ces réactions ne permettent pas de préparer la diaminothiobenzophénone. Mais néanmoins il reste établi que l'hydrogène sulfuré et les sulfures alcalins ont une action marquée sur le cétochlorure. On obtient, en rendement faible il est vrai, le dérivé diacétylé de la 44'

diaminobenzophénone. La thiocétone s'est probablement formée et a été décomposée ensuite. La coloration bleue est due à la formation de son dérivé diacétylé.

Etat actuel de la question des thiocétones.

Le fait que la diaminothiobenzophénone est facilement décomposée par l'acide chlorhydrique (les acides en général) n'est pas surprenant, car c'est le cas également pour toutes les thiocétones aromatiques connues à ce jour. Les acides les transforment en cétones correspondantes déjà à froid. Elles sont généralement bleues ou violettes. Celles qui contiennent du brome tirent sur le vert, comme c'est le cas pour $C=S(C^6H^3BrOCH^3)^2$. Elles ne sont pas toutes décomposables au même degré par les acides. Le terme le plus sensible est la thiobenzophénone qui se transforme en cétone déjà à l'air. La tétraméthyldiaminothiobenzophénone est moins sensible, elle est stable à l'air, mais est décomposée par l'acide chlorhydrique dilué à chaud en donnant la cétone correspondante.

Les termes qui contiennent OCH^3 , OC^2H^5 , Br, paraissent plus stables car les acides dilués les décomposent seulement à chaud.

LISTE DES THIOCÉTONES CONNUES.

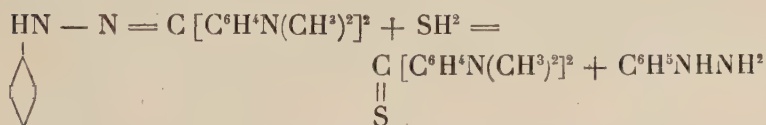
1.  huile bleue B. 28, 2877.
29, 2944.
2. $S=C[\text{C}_6\text{H}_4N(CH^3)^2]^2$ aiguilles bleues Frdl. I, 94.
3. $S=C(\text{C}_6\text{H}_4OCH^3)^2$ bleue B. 28, 2869.
4. $S=C\left[\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} CH^3 \\ OC^2H^5 \end{smallmatrix}\right]^2$ bleue —
5. $S=C(\text{C}_6\text{H}_4OC^2H^5)^2$ bleue —

6. $S=C(\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}^2\text{H}^5)^2$	bleu-ciel	—
7. $S=C[\text{C}^6\text{H}^3\text{ClOCH}^3]^2$	vert-foncé	—
8. $S=C[\text{C}^6\text{H}^3\text{ClOC}^2\text{H}^5]^2$	—	—
9. $S=C[\text{C}^6\text{H}^3\text{BrOCH}^3]^2$	—	—

*F. Action de l'hydrogène sulfuré et des sulfures alcalins
sur les phénylhydrazones.*

Nouvelle méthode de préparation des thiocétones.

Nous avons essayé comme méthode éventuelle de préparation des thiocétones la décomposition des phénylhydrazones par l'hydrogène sulfuré et les sulfures alcalins. La réaction fut tout d'abord appliquée à la cétone de Michler $O=C[C^6H^4N(CH^3)^2]^2$ dont le dérivé sulfuré est connu et facilement accessible, de sorte que l'identification de la thiocétone obtenue éventuellement pouvait se faire sans autre. Nous pensions obtenir la réaction suivante :



1^{er} *Essai*. — La phénylhydrazone de la cétone de Michler fut dissoute dans l'alcool; l'hydrogène sulfuré fut introduit dans cette solution lentement à froid. L'action est nulle. La solution fut maintenue à l'ébullition : l'hydrogène sulfuré n'a également aucune action à cette température.

2^e *Essai*. — La solution alcoolique de la phénylhydrazone fut additionnée de sulfure de sodium et chauffée en tube scellé vers 100° au bain-marie. Cette solution se

colore rapidement en bleu-violacé. Cependant la décomposition n'est pas complète à 100°.

3^e Essai. — La température fut poussée jusqu'à 150°. La même coloration se produit, mais une partie de la thiocétone est détruite. Nous avons répété ces essais à diverses températures et constaté que la température optimum est 130°. Il faut chauffer pendant 2-3 heures, puis la solution est ensuite filtrée et la thiocétone extraite à l'éther. Cristallisée elle fond à 195°-198°. Elle fut reconnue identique à la thiocétone :



en prenant le point de fusion d'un mélange de cette thiocétone ainsi obtenue et de celle de la collection. En plus une analyse d'azote et de soufre a donné des résultats concordants.

ANALYSES.

0,1418 gr. substance ont donné 13,10 cm³ N² (20°, 9, 727,2 mm).

0,1113 gr. substance ont donné 10,20 cm³ N² (19°, 8, 728,3 mm).

Calculé pour C¹⁷H²⁰N²S..... N : 9,86 %

Trouvé pour — N : 10,02 ; 10,00 %.

0,1541 gr. substance ont donné 0,1254 gr. BaSO₄

0,1278 gr. — 0,1057 — —

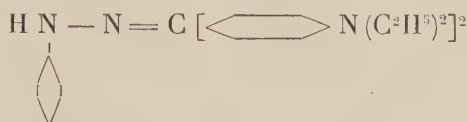
Calculé pour C¹⁷H²⁰N²S..... S : 11,26 %

Trouvé..... — S : 11,17 ; 11,33 %

Le rendement en thiocétone n'est pas excellent; il reste néanmoins établi que cette nouvelle réaction permet de préparer cette thiocétone. La méthode appliquée à d'autres hydrazones pourrait peut-être servir à la préparation de différentes thiocétones.

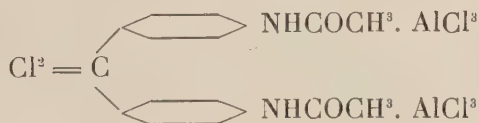
Nous pensions l'appliquer à la préparation de la diaminothiobenzophénone en faisant agir l'hydrogène sulfuré ou les sulfures alcalins sur l'hydrazone. A 100° l'action du sulfure de sodium est nulle, de même vers 150°. C'est seulement vers 170° que la solution commence à foncer. Si on monte à 200° l'hydrazone est en partie décomposée par un chauffage assez long et la solution prend une teinte verdâtre. Cette coloration disparaît très rapidement. Il semblerait que la coloration est due à la thiocétone formée qui serait décomposée ensuite. Cette méthode a été abandonnée.

Un essai qualificatif avec le dérivé tétraéthylé a démontré que le sulfure de sodium agit sur l'hydrazone :



G. Action du chlorocarbonate d'éthyle, du thiophosgène et du phosgène sur le produit d'addition de l'acétanilide et du chlorure d'aluminium.

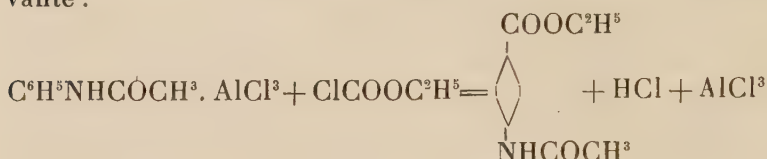
Vu que le tétrachlorure de carbone en réagissant sur le produit d'addition de l'acétaulide et du chlorure d'aluminium donne le dérivé



il était intéressant d'examiner ce qui se produirait en remplaçant le tétrachlorure de carbone par le chlorocarbonate d'éthyle, le thiophosgène et le phosgène, qui devaient aussi pouvoir produire une condensation avec le produit d'addition.

1. Chlorocarbonate d'éthyle.

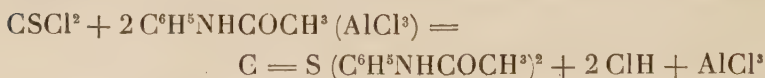
Théoriquement on pouvait prévoir la condensation suivante :



Or cette réaction ne se produit pas. Le produit d'addition décompose rapidement le chlorocarbonate d'éthyle en chlorure d'éthyle et gaz carbonique. A froid l'action est très lente, mais rapide à 30-40°. La même décomposition se fait déjà à froid avec le chlorure d'aluminium seul. Il faut donc conclure à une décomposition catalytique.

2. Thiophosgène.

La réaction à laquelle on pouvait s'attendre est la suivante :



Comme produit final on n'obtient pas la thiocétone sous forme de son dérivé diacétylé, mais le dérivé diacétylé de la diaminobenzophénone, en assez bon rendement. Cela nous fait supposer que le dérivé sulfuré doit s'être formé et qu'il a été décomposé par l'acide chlorhydrique produit par l'action de l'eau sur le chlorure d'aluminium.

Opération. — Le produit d'addition était tout d'abord traité par le thiophosgène à froid : dans ces conditions l'action est nulle, même en tenant le produit d'addition en suspension dans le toluène. A 25°, température à laquelle le produit d'addition est liquide, l'action est également nulle. Le produit d'addition fut alors chauffé pendant 2 heures au bain-marie avec du thiophosgène dissous dans du sulfure de carbone. Ce dissolvant fut ensuite éliminé par évaporation dans le vide, puis le résidu fut

extrait par l'éther, qui se colora fortement en rouge-violacé. La solution étherée fut évaporée dans le vide : il resta une huile incolore incristallisable.

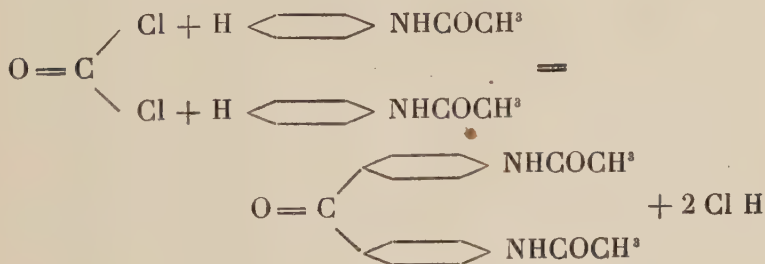
Réaction du soufre : positive.

Pour décider si le thiophosgène avait agi en formant de la diacétylthiocétone, l'opération fut renouvelée, mais au lieu de reprendre le produit de la réaction par l'éther, nous l'avons traité par l'eau, puis par l'ammoniaque et extrait à l'alcool. On obtient en grande partie de l'acétanilide non transformée et un corps fondant à 234° après trois cristallisations dans l'alcool. Il fut identifié comme dérivé diacétylé de la pp' diaminobenzophénone. Saponifié par l'acide sulfurique selon la méthode citée dans cette thèse il régénère la cétone correspondante. F : 235-236°.

Les essais furent répétés dans le but d'obtenir un meilleur rendement en cétone, mais ce dernier variait énormément. Il dépend du produit d'addition. En moyenne le rendement en cétone était de 20 % calculé à partir des produits initiaux. Il est difficile de connaître la quantité de produit d'addition pur que l'on met en réaction.

3. Phosgène.

La formation aisée de ce dérivé diacétylé nous engagea à essayer l'action du phosgène en pensant obtenir le dérivé cétonique en meilleur rendement qu'avec le thiophosgène. Pratiquement il en est autrement. Théoriquement on peut s'attendre à ce que le phosgène agisse très nettement selon l'équation



en donnant la cétone en bon rendement par saponification subséquente. La condensation en para par rapport au groupe NHCCH_3 est très facile à concevoir et très plausible. Pratiquement cette réaction ne se fait pas si facilement. Il faut prendre des précautions pour obtenir ce dérivé diacétylé. A froid le phosgène n'agit pas, ce qui est très compréhensible, le produit d'addition étant solide à la température ordinaire. Ce n'est que vers 25° - 30° que le phosgène agit. Pour avoir un rendement passable en dérivé diacétylé il faut opérer en tubes scellés à cause de la volatilité du phosgène.

Nous avons également fait des essais en maintenant le produit d'addition en suspension dans le toluène. Nous avons obtenu de la ditolylcétone, ce qui était à prévoir, mais le dérivé cétonique faisait presque défaut. Nous avons alors exclu le toluène comme diluant.

Comme source de phosgène nous avons employé une solution de phosgène dans le toluène que nous chauffions. La réaction sur le produit d'addition était assez lente car le phosgène passait très lentement à cause des pertes par suite de sa volatilité (1 bulle par seconde). On obtient peu de dérivé : ayant opéré avec 4-5 gr. d'acétanilide, 6 gr. de chlorure d'aluminium et la quantité théorique du phosgène plus 10 %, il s'est formé juste assez de dérivé pour en prendre le point de fusion. Le produit de la réaction était traité par l'eau et saponifié par l'acide sulfurique comme d'ordinaire.

Essais en tubes scellés. — Un premier essai à 100° avec la quantité théorique de phosgène a donné peu de dérivé cétonique.

Durée de chauffe : deux fois une demi-heure.

Rendement : 10 % du poids du produit d'addition (5 gr.).

L'inconvénient réside dans le fait qu'on ne peut pas traiter beaucoup de matière à la fois à cause des dangers d'explosion.

Les rendements en dérivé diacétylé n'ont pas dépassé 20 %, ce qui conduisait finalement à un rendement en cétone de 15 %. Nous pensions tout d'abord appliquer cette méthode sur une grande échelle, mais ces résultats nous obligèrent à conserver la méthode de préparation de la cétone décrite dans la première partie de cette thèse.

Dans tous ces essais on obtient à côté du dérivé cétonique un corps rouge ressemblant à la fuchsine. Il donne la réaction caractéristique de cette dernière : décoloration par l'acide sulfureux et réapparition de la couleur par l'aldéhyde acétique. La formation d'un dérivé de la fuchsine peut d'ailleurs parfaitement s'expliquer. Dans ce cas il s'agit probablement de son dérivé diacétylé.

RÉSUMÉ DES RÉACTIONS NOUVELLES ET DES CORPS NOUVEAUX
DÉCRITS DANS CETTE THÈSE.

I. Corps préparés par de nouvelles méthodes.

44' diaminobenzophénone.

44' diacétyldiaminobenzophénone.

Tétraméthylldiaminodiphénylméthane.

Tétraméthylldiaminothiocétone.

II. Corps nouveaux.

Dibromo — 33' — diparadaminodiphénylméthane :

